

Rec'd PC TO

09 MAY 2005

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-114108

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/04

(21)Application number : 10-276925

(71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP

(22)Date of filing : 30.09.1998

(72)Inventor : NARADANI KAZUNORI

(54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To miniaturize a capacitor and improve the capacity incidence rate.

SOLUTION: A foil, wherein a TiN film is formed on an etched aluminum foil by a cathode arc plasma vapor deposition method, is used as a cathode foil. A foil on which a dielectric covering film is formed on the surface of the etched aluminum foil by forming treatment using a conventional method is used as an anode foil. This anode foil is wound together with the cathode foil and a separator, and a capacitor element is formed. The capacitor element is impregnated with EDT (ethylene dioxithiophene) monomer and furthermore with butanol solution of ferric paratoluene sulfonic acid of 40-60% and heated to 20-180°C for at least 30 minutes. After that, the surface of the capacitor element is covered with resin, and aging is performed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-114108

(P2000-114108A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)	
H 0 1 G 9/04	3 4 0	H 0 1 G 9/05	G	
		9/04	3 4 0	
		9/05	H	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-276925	(71) 出願人	000228578 日本ケミコン株式会社 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
(22) 出願日	平成10年9月30日 (1998.9.30)	(72) 発明者	奈良谷 一徳 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内
		(74) 代理人	100091951 弁理士 木内 光春

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 コンデンサの小型化及び容量出現率の向上を図った固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 陰極箔として、エッチングしたアルミニウム箔に T i N 膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成したものを用い、陽極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔の表面に、従来から用いられている方法で化成処理を施して誘電体皮膜を形成したものを用いる。この陽極箔を陰極箔及びセパレータと共に巻回してコンデンサ素子を形成し、E D T モノマーをコンデンサ素子に含浸し、さらに40～60%のバタトルエンスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、20～180℃、30分以上加熱する。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆し、エージングを行う。

(2)

特開2000-114108

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、

前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、

前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項3】 前記導電性ポリマーが、ポリエチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項4】 前記弁金属がアルミニウムであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項5】 前記金属窒化物が、TiN、ZrN、Ta₂N、NbNのいずれかであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項6】 前記金属窒化物が、蒸着法によって形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項7】 前記蒸着法が、陰極アークプラズマ蒸着法であることを特徴とする請求項6に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項8】 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項9】 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解コンデンサ及びその製造方法に係り、特に、コンデンサの小型化を可能とするために、容量出現率の向上を図るべく改良を

2

施した固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用を有する金属を利用した電解コンデンサは、陽極側対向電極としての弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にして該電極を拡面化することにより、小型で大きな容量を得ることができることから、広く一般に用いられている。特に、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサは、小型、大容量、低等価直列抵抗であることに加えて、チップ化しやすく、表面実装に適している等の特質を備えていることから、電子機器の小型化、高機能化、低コスト化に欠かせないものとなっている。

【0003】この種の固体電解コンデンサにおいて、小型、大容量用途としては、一般に、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウム等の金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有している。なお、陽極材料としては、アルミニウムを初めとしてタンタル、ニオブ、チタン等が使用され、陰極材料には、陽極材料と同種の金属が用いられる。

【0004】ところで、電解コンデンサの静電容量を増大させるためには、陽極材料と共に陰極材料の静電容量を向上させることが重要である。電解コンデンサにおける各電極の静電容量は、電極表面に薄く形成される絶縁膜の種類、厚さ及び電極の表面積等に左右されるものであり、絶縁膜の誘電率を ϵ 、絶縁膜の厚さを t 、電極の表面積を A とすると、静電容量 C は次式で表される。

【0005】 $C = \epsilon (A/t)$

この式から明らかなように、静電容量の増大を図るためには、電極表面積の拡大、高誘電率を有する絶縁膜材料の選択、絶縁膜の薄膜化が有効である。これらのうち、電極表面積の拡大を図るべく単純に大きな電極を用いることは、電解コンデンサの大型化を招くだけなので好ましくない。そのため、従来から、電極材料の基材であるアルミニウム箔の表面にエッチング処理を施して凹凸を形成することにより、実質的な表面積を拡大することが行われている。

【0006】また、特開昭59-167009号には、上記エッチング処理に変わるものとして、金属蒸着の技術を利用することにより、基材表面に金属皮膜を形成してなる陰極材料が開示されている。この技術によれば、皮膜形成条件を選択することにより、皮膜表面に微細な凹凸を形成して表面積を拡大し、大きな静電容量を得ることができるとされている。また、上記金属皮膜として、酸化物となった際に高い誘電率を示すTi等の金属を用いれば、陰極材料表面に形成される絶縁膜の誘電率を高めて、より大きな静電容量を得ることができると

(3)

特開2000-114108

3

が示されている。

【0007】さらに、本出願人が先に出願した特開平3-150825号には、電解コンデンサの静電容量が、陽極側の静電容量と陰極側の静電容量とが直列に接続された合成容量となることに鑑み、陰極側の静電容量値を高くするために、陰極用電極に用いられる高純度アルミニウム表面にチタンの窒化物からなる蒸着層を陰極アーク蒸着法によって形成する技術が示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような従来の技術によって形成した陰極箔を用いた固体電解コンデンサには、以下に述べるような問題点があった。すなわち、従来の、固体電解コンデンサの固体電解質には、主に硝酸マンガンの熱分解により形成される二酸化マンガンをうめられていたが、この二酸化マンガンの形成工程で、200～300℃の熱処理を数回行なわなければならないため、陰極箔の表面に形成された金属窒化物からなる皮膜の表面に酸化皮膜が形成され、そのため陰極箔の静電容量が低下し、ひいては電解コンデンサの静電容量を低下させる原因となっていた。

【0009】本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、容量出現率の向上を可能とした固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく、容量出現率を向上させることができる固体電解コンデンサ及びその製造方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、電解質層として導電性ポリマーあるいは二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサにおいて、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成することによって、容量出現率を大幅に向上させることができることが判明したものである。

【0011】まず、本発明者は、電解質層として、近年注目されるようになった電導度が高く、誘電体皮膜との付着性の良い導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサについて、種々の検討を行った。なお、この導電性ポリマーの代表例としては、ポリエチレンジオキシシチオフェン（以下、PEDTと記す）、ポリピロール、ポリアニリン、TCNQ（7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン）もしくはこれらの誘電体等が知られている。さらに、無機系の導電性化合物として知られている二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサについても、種々の検討を行った。

【0012】また、本発明者は、陰極箔の表面にTiNを蒸着形成し、この陰極箔を用いて後述する条件下でコンデンサを作成し、陰極箔のみの容量を測定したところ、その容量は無限大となった。すなわち、TiNと陰極箔金属が導通していることが判明した。ところで、電

4

解コンデンサの静電容量Cが、陽極側の静電容量Caと陰極側の静電容量Ccとが直列に接続された合成容量となることは、次式により表される。

【数1】

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{Ca} + \frac{1}{Cc}$$

$$\therefore C = \frac{Ca \cdot Cc}{Ca + Cc} = Ca \cdot \frac{1}{\frac{Ca}{Cc} + 1}$$

上式より明らかなように、Ccが値を持つ（陰極箔が容量を持つ）限り、コンデンサの容量Cは陽極側の静電容量Caより小さくなる。言い換えれば、本発明のように陰極箔表面に蒸着したTiNと陰極箔金属とが導通して陰極箔の容量Cが無限大となった場合には、陰極箔の容量成分がなくなり、陽極箔と陰極箔の直列接続の合成容量であるコンデンサの容量Cは陽極側の静電容量Caと等しくなって、最大となる。

【0013】なお、金属窒化物としては、表面に酸化皮膜が形成されにくい、TiN、ZrN、Ta₂N、NbN等を用いることができる。また、陰極の表面に形成する皮膜は金属窒化物に限らず、皮膜を形成することができ、且つ酸化することの少ない導電性材料であれば他の材質でも良い。例えば、Ti、Zr、Ta、Nb等を用いることができる。

【0014】また、貴金属からなる陰極に金属窒化物からなる皮膜を形成する方法としては、形成される皮膜の強度、陰極との密着性、成膜条件の制御等を考慮すると、蒸着法が好ましく、なかでも、陰極アークプラズマ蒸着法がより好ましい。この陰極アークプラズマ蒸着法の適用条件は以下の通りである。すなわち、電流値は80～300A、電圧値は15～20Vである。なお、金属窒化物の場合は、貴金属からなる陰極を200～450℃に加熱し、窒素を含む全圧が1×10⁻¹～1×10⁻⁴Torrの雰囲気で行う。

【0015】また、上述したように、導電性ポリマーとしては、高温処理を必要としないPEDT、ポリピロール、ポリアニリン、TCNQもしくはこれらの誘電体等を用いることができるが、なかでも、小型大容量の巻回型コンデンサにおいては、コンデンサの製造過程において温度管理等が容易で、耐熱性に優れたPEDTを用いることが望ましい。

【0016】続いて、電解質層として導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサの製造方法について説明する。すなわち、陰極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔にTiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成したものを用いる。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用

(4)

特開2000-114108

5

い、弁金属からなる陰極を200～450℃に加熱し、窒素を含む全圧が $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr、80～300 A、15～20 Vで行う。また、陽極箱としては、エッチングしたアルミニウム箱の表面に、従来から用いられている方法で化成処理を施して誘電体皮膜を形成したものを用いる。この陽極箱を陰極箱及びセパレータと共に巻回してコンデンサ素子を形成し、エチレンジオキシチオフェン（以下、EDTと記す）をコンデンサ素子に含浸し、さらに40～60%のバトールエンスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、20～180℃、30分以上加熱する。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆し、エージングを行う。

【0017】ここで、コンデンサ素子に含浸するEDTとしてはEDTモノマーを用いることができるが、EDTと揮発性溶媒とを1：1～1：3の体積比で混合したモノマー溶液を用いることもできる。また、揮発性溶媒としては、ペンタン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、半酸エチル等のエステル類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類、アセトニトリル等の窒素化合物等を用いることができるが、なかでも、メタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。また、酸化剤としては、ブタノールに溶解したバトールエンスルホン酸第二鉄を用いる。この場合、ブタノールとバトールエンスルホン酸第二鉄の比率は任意が良いが、本発明においては40～60%溶液を用いている。なお、EDTと酸化剤の配合比は1：3～1：6の範囲が好適である。

【0018】また、上述した導電性ポリマーと同様に、低温で半導体層を形成することができる二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサについても種々の検討を行ったところ、導電性ポリマーからなる電解質層を備えた固体電解コンデンサと同様に、容量出現率を向上させることができることが判明した。この二酸化鉛は、高導電性の半導体層を形成するので、低ESR特性を有する固体電解コンデンサを形成することができる。また、二酸化鉛を用いた半導体層は、酢酸鉛を過硫酸アンモニウム等の酸化剤で常温で酸化して形成することができるので、高温で形成する二酸化マンガニンに比べて陽極酸化皮膜の損傷が少ないため、耐電圧特性、漏れ電流特性等が良好で、導電性ポリマーと同等の特性を得ることができると考えられる。

【0019】ただし、二酸化鉛は、上記PEDTと比較すると、陽極箱の化成電圧に対して定格電圧が低いという欠点がある。したがって、PEDTと同じ定格電圧にするためには、陽極箱の化成電圧を高くしなければならず、その分、陽極箱の化成皮膜の厚みが大きくなり、陽極箱の静電容量が小さくなるため、陽極箱の静電容量と陰極箱の静電容量の合成容量であるコンデンサの静電容量は小さくなる。

【0020】続いて、電解質層として二酸化鉛を用いた

6

巻回型の固体電解コンデンサの製造方法について説明する。すなわち、陰極箱としては、エッチングしたアルミニウム箱にTiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成したものを用いる。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、弁金属からなる陰極を200～450℃に加熱し、窒素を含む全圧が $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr、80～300 A、15～20 Vで行う。また、陽極箱としては、エッチングしたアルミニウム箱の表面に、従来から用いられている方法で化成処理を施して誘電体皮膜を形成したものを用いる。この陽極箱を陰極箱及びセパレータと共に巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子を、0.05モル/リットル～飽和溶解度を与える濃度までの範囲の酢酸鉛水溶液に浸漬し、ここに、酢酸鉛1モルに対して0.1～5モルまでの範囲の過硫酸アンモニウム水溶液を加え、室温で30分～2時間放置して、誘電体層上に二酸化鉛層を形成する。次いで、コンデンサ素子を水洗、乾燥した後、樹脂封止して、固体電解コンデンサを形成する。

【0021】なお、通常の電解液を用いる電解コンデンサに本発明に係る陰極箱を用いても、電解液と陰極箱の界面に電気二重層コンデンサが形成されて容量成分となるので、陰極箱の容量がゼロになることはなく、本発明のような最大の容量を得ることはできない。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

【0023】〔1. 第1実施形態〕本実施形態は、電解質層として導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサに関するものである。なお、本発明に係る表面に金属窒化物からなる皮膜を形成した陰極箱は、以下の実施例1のように作成した。また、従来例1として通常の陰極箱を用いた。

【0024】〔実施例1〕高純度のアルミニウム箔（純度99%、厚さ50μm）を4mm×30mmに切断したものを被処理材として使用し、エッチング処理後、TiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成した。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、高純度のアルミニウム箔を200℃に加熱し、 5×10^{-1} Torr、300 A、20 Vで行った。そして、この陰極箱を陽極箱及びセパレータと共に巻回して、素子形状が4φ×7Lのコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子にEDTモノマーを含浸し、さらに酸化剤溶液として45%のバトールエンスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、100℃、1時間加熱した。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆し、エージングを行って、固体電解コンデンサを形成した。なお、この固体電解コンデンサの定格電圧は6.3 WV、定格容量は33μFである。

【0025】〔従来例1〕被処理材には実施例1と同じ

(5)

特開2000-114108

7

8

ものを用い、表面に金属窒化物からなる皮膜を形成していないものを陰極箔として用いた。そして、この陰極箔を用い、実施例1と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

* 実施例1と従来例1の固体電解コンデンサの電気的特性を表1に示す。

【0027】

【表1】

【0026】【比較結果】上記の方法により得られた実*

	陰極箔	Cap (μ F)	$\tan \delta$ (120Hz)	ESR(m Ω) (100kHz)
従来例1	通常の陰極箔	30.2	0.120	49
実施例1	TiNを蒸着	47.8	0.027	47

【0028】表1から明かなように、表面に金属窒化物からなる皮膜を形成していない陰極箔を用いた従来例1においては、静電容量(Cap)が“30.2”と低く、 $\tan \delta$ は“0.120”と高かった。これに対して、実施例1においては、Capは“47.8”と従来例1の約1.6倍の値を示し、 $\tan \delta$ は“0.027”と従来例1の約22.5%に低下した。なお、等価直列抵抗(ESR)はそれぞれ“49”“47”であり、大きな差は見られなかった。このように、実施例1において、Capが従来例1の約1.6倍となったのは、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成したことにより、陰極箔と金属窒化物とが導通し、陰極箔部分の容量が無限大となった結果、陰極箔の容量成分がなくなり、陽極箔と陰極箔の直列接続の合成容量であるコンデンサの容量が最大となったためと考えられる。

【0029】また、実施例1において、 $\tan \delta$ が従来例1の約22.5%に低下したのは、コンデンサの作成過程において高温処理を施していないため、陰極箔の表面に蒸着された金属窒化物の表面に酸化皮膜が形成されず、この酸化皮膜の誘電損失分がなくなるためであると考えられる。

【0030】このように、その表面に金属窒化物からなる皮膜を形成した陰極箔を用いた固体電解コンデンサにおいては、容量出現率を大幅に向上することができることが明らかとなった。なお、本発明者は、陰極箔にTiNを蒸着し、固体電解質として二酸化マンガンをを用いた固体電解コンデンサにおいては、熱処理工程のあとで静電容量が低下することを確認している。

【0031】【2. 第2実施形態】本実施形態は、電解質層として二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサに関するものである。なお、本発明に係る表面に金属窒化物からなる皮膜を形成した陰極箔は、以下の実施例2のように作成した。また、従来例2として通常の陰極箔を用いた。

【0032】(実施例2) 高純度のアルミニウム箔(純

度99%、厚さ50 μ m)を4mm \times 30mmに切断したものを被処理材として使用し、エッチング処理後、TiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成した。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、高純度のアルミニウム箔を200℃に加熱し、5 $\times 10^{-3}$ Torr、300A、20Vで行った。そして、この陰極箔を陽極箔及びセパレータと共に巻回して、素子形状が4 ϕ \times 7Lのコンデンサ素子を形成した。このコンデンサ素子を、3モル/リットルの酢酸鉛水溶液に浸漬し、ここに、同量の3モル/リットルの過硫酸アンモニウム水溶液を加え、室温で1時間放置した。次いで、このコンデンサ素子を水洗、乾燥した後、実施例1と同様にして、定格電圧6.3WV、定格容量22 μ Fの固体電解コンデンサを形成した。

【0033】なお、実施例2では、PEDTを用いた実施例1に比べて、定格容量が22 μ Fと小さくなっているが、その理由は以下の通りである。すなわち、二酸化鉛はPEDTに比べて、陽極箔の化成電圧に対してコンデンサの定格電圧が低くなる。したがって、同じ定格電圧であると、二酸化鉛の場合は陽極箔の化成電圧を高くしなければならない。そのため、陽極箔の厚みが大きくなって、陽極箔の静電容量が小さくなり、陽極箔の静電容量と陰極箔の静電容量の合成容量であるコンデンサの静電容量は小さくなる。

【0034】(従来例2) 被処理材には実施例2と同じものを用い、表面に金属窒化物からなる皮膜を形成していないものを陰極箔として用いた。そして、この陰極箔を用い、実施例2と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

【0035】【比較結果】上記の方法により得られた実施例2と従来例2の固体電解コンデンサの電気的特性を表2に示す。

【0036】

【表2】

(5)

特開2000-114108

9

10

	陰極箔	Cap (μ F)	$\tan \delta$ (120Hz)	ESR(m Ω) (100kHz)
従来例2	通常の陰極箔	22.1	0.132	159
実施例2	TiNを蒸着	25.2	0.042	156

【0037】表2から明かなように、表面に金属窒化物からなる皮膜を形成していない陰極箔を用いた従来例2においては、静電容量(Cap)が“22.1”と低く、 $\tan \delta$ は“0.132”と高かった。これに対して、実施例2においては、Capは“25.2”と従来例2より約14%上昇し、 $\tan \delta$ は“0.042”と従来例2の約30%に低下した。なお、等価直列抵抗(ESR)はそれぞれ“159”“156”であり、大きな差は見られなかった。このように、実施例2において、Capが従来例2の約1.14倍となったのは、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成したことにより、陰極箔と金属窒化物とが導通し、陰極箔部分の容量が無限大となった結果、陰極箔の容量成分がなくなり、陽極箔と陰極箔の直列接続の合成容量であるコンデンサの容量が最大となったためと考えられる。

【0038】なお、実施例2において、静電容量の上昇率(約14%)が、PEDTを用いた実施例1における上昇率(約60%)に比べて小さいものとなっているのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、上述したように、実施例2においては、実施例1と同じ定格電圧にすると、陽極箔の化成電圧を高くしなければならないため、陽極箔の厚みが大きくなって陽極箔の静電容量が小さくなる。そのため、TiNを蒸着することによって陰極箔の静電容量が無限大になっても、陽極箔の静電

容量と陰極箔の静電容量の合成容量であるコンデンサの静電容量に対する寄与が、PEDTを用いた実施例1より小さくなるためであると考えられる。

【0039】また、実施例2において、 $\tan \delta$ が従来例2の約30%に低下したのは、コンデンサの作成過程において高温処理を施していないため、陰極箔の表面に蒸着された金属窒化物の表面に酸化皮膜が形成されず、この酸化皮膜の誘電損失分がなくなるためであると考えられる。

【0040】このように、電解質として二酸化鉛を用いた場合にも、導電性ポリマーからなる電解質層を備えた固体電解コンデンサと同様に、耐電圧特性、漏れ電流特性等が良好で、高い容量出現率が得られることが判明した。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成することにより、陰極箔と金属窒化物とが導通し、陰極箔部分の容量が無限大となる結果、陰極箔の容量成分がなくなり、陽極箔と陰極箔の直列接続の合成容量であるコンデンサの容量を最大にすることができるので、コンデンサの小型化及び容量出現率の向上を可能とした固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することができる。